



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

8109/762431

7119

(19) SU (11) 672878

A1

(51) 4 C 08 G 79/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГНТ СССР

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Part 48  
#13

- (21) 2455498/23-05  
(22) 23.02.77  
(46) 23.12.88.Бюл. № 47  
(71) Казанский инженерно-строитель-  
ный институт  
(72) В.В.Герасимов  
(53) 678.674:678.85(088.8)  
(56) Авторское свидетельство СССР  
№ 454816, кл. C 08 G 17/133, 1972.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСО-  
ДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ путем взаимодей-  
ствия органических полиолов с одноза-  
мещенными фосфатами металлов, о т -  
л и ч а ю щ и й с я тем, что, с  
целью улучшения термостабильности по-  
лученных полиэфиров, повышения содер-  
жания в них гидроксильных групп и  
расширения сырьевой базы, в качестве  
однозамещенных фосфатов металлов ис-  
пользуют однозамещенные фосфаты двух-  
валентных металлов.

Настоящее изобретение относится к области синтеза фосфорсодержащих полиэфиров, обладающих огне- и термостойкостью.

Известен способ получения фосфорсодержащих полиэфиров путем взаимодействия органических полиолов с однозамещенными фосфатами щелочных металлов в массе при температуре 100-300°C при мольном соотношении фосфата и полиола от 1:10 до 1:1.

Недостатком известного способа является невысокая термостабильность полученных полиэфиров, низкое содержание в них гидроксильных групп, что не позволяет получить на их основе полиуретаны с высокой плотностью поперечных сшивок, а также то, что в качестве металлофосфатного мономера используют только лишь однозамещенные фосфаты щелочных металлов, что

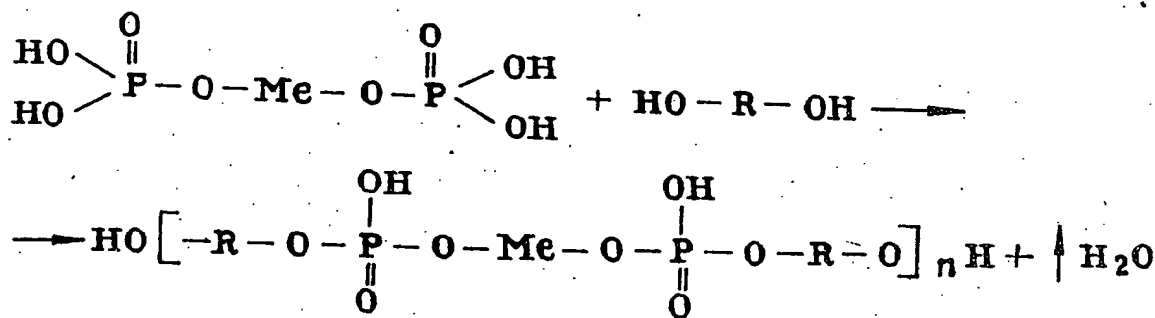
существенно уменьшает сырьевую базу процесса.

Целью данного изобретения является улучшение термостабильности полученных полиэфиров, повышение содержания в них гидроксильных групп и расширение сырьевой базы.

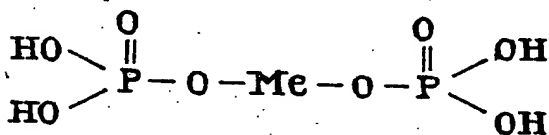
Поставленная цель достигается тем, что в качестве однозамещенных фосфатов металлов используют однозамещенные фосфаты двухвалентных металлов.

Поликонденсацию фосфатов двухвалентных металлов с органическими полиолами проводят также, как и в известном способе, в массе без применения растворителя при 100-300°C при мольном соотношении фосфата и полиола от 1:10 до 1:1.

Процесс поликонденсации может быть представлен схемой



где HO-R-OH



- органический полиол

- однозамещенный фосфат 2-х валентного металла.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

**Пример 1.** Поликонденсация однозамещенного фосфата кальция с этиленгликолем.

В 124,0 г этиленгликоля (2 моля), нагретого до 150°C, постоянно перемешивая, добавляют 234,0 г однозамещенного фосфата кальция (1 моль). Поликонденсацию проводят в течение 12 ч при температуре 170°C. Реакцию прекращают после прекращения увеличения количества выделяющейся воды в ловушке Дина и Старка.

Получают твердый кристаллический продукт белого цвета, растворимый в

воде и не растворимый в органических растворителях, кроме диметилсульфоксида. Продукт обладает самозатухающими свойствами.

**Пример 2.** Поликонденсация однозамещенного фосфата магния с этиленгликолем.

В 1,5 моля этиленгликоля, нагретого до 150°C, при перемешивании вводят 1 моль однозамещенного фосфата магния. Процесс проводят в течение 10 ч при температуре 180°C. Конец процесса фиксируют по прекращению выделения воды в ловушке Дина и Старка.

Получают твердый продукт, растворимый в воде и диметилсульфоксиде,

нерастворимый в неполярных и других полярных растворителях. Продукт не воспламеняется в пламени спиртовой горелки в течение 6 мин.

В таблице приведены сравнительные свойства полиэфиров, полученных известным способом и способом данного изобретения.

Из таблицы видно, что полиэфиры, полученные известным способом, имеют температуру плавления 60-130°C, потери массы при 300°C при выдержке 3 ч составляют 15-30%, в то время как полиэфиры, полученные описанным в данном изобретении способом, имеют температуру плавления 270-280°C, а потери массы при выдержке в тех же условиях составляют у них всего 5-12%.

Кроме того, полиэфиры на основе фосфатов двухвалентных металлов образуют, вследствие четырехфункциональности исходных соединений, более высоким содержанием гидроксильных групп, что позволяет получать на их

основе полиуретаны с высокой плотностью поперечных ошибок.

Описанный способ получения фосфорсодержащих полиэфиров путем поликонденсации фосфатов двухвалентных металлов с органическими полиолами позволяет ввести в состав макромолекулы полимера атомы двухвалентных металлов.

В связи с этим особенностью данного способа является то, что в результате процесса получают твердые кристаллические полиэфиры, которые могут быть использованы самостоятельно или в качестве полупроводников для получения других полимеров, например полиуретанов.

Предложенный способ позволяет расширить сырьевую базу процесса поликонденсации фосфатов с полиолами, распространив ее на фосфаты двухвалентных металлов, которые выпускаются крупнотоннажным производством достаточно высокой степени очистки.

Металлоорганосфатные полиэфиры	Элементный состав						Свойства
	Вычислено, мас. %			Найдено, мас. %			
	С	Н	Р	С	Н	Р	
I. Получаемые конденсацией полиолов с фосфатами одновалентных металлов (известный способ)	14,6	3,6	18,9	15,3	4,2	18,5	Твердый стеклоподобный продукт
1) Этиленфосфатнатриевый							
2) Этиленфосфатлитиевый	16,2	4,0	20,9	16,5	4,4	19,9	
II. Получаемые конденсацией полиолов с фосфатами двухвалентных металлов (предлагаемый способ)							

Продолжение таблицы

Металлоорганос- фатные полиэфиры	Элементный состав						Св йства
	Вычислено, мас. %			Найдено, мас. %			Внешняя ха- рактеристи- ка
	С	Н	Р	С	Н	Р	
1) Этиленфос- фаткальци- евый	14,9	3,7	19,2	15,9	4,3	19,8	Кристалли- ческий про- дукт бело- го цвета
2) Этиленфос- фатмагни- евый	15,6	3,9	20,2	16,1	4,1	20,1	Кристалли- ческий про- дукт

Продолжение таблицы

Металлоорганос- фатные полиэфир	Свойства				
	Растворимость	Горючесть	Темпера- тура плавле- ния, °С	Потери массы при 300°С при выдержке 3 ч, мас. %	Содержа- ние - ОН-груп- пы, мас. %
I. Получаемые кон- денсацией поли- олов с фос- фатами однова- лентных метал- лов (извест- ный способ)	Растворим в воде, диметилсульфокси- де; частично раст- ворим в диметил- формамиде, нераст- ворим в остальных полярных и непо- лярных раствори- телях	Самозатуха- ет при вы- несении из пламени	100-130	15-20	3-5
1) Этиленфос- фатнатрие- вый					
2) Этиленфос- фатлитие- вый	Растворим в воде, и ДМСО, нераство- рим в полярных и неполярных раство- рителях	Самозату- хает	60-80	20-30	3-5

II. Получаемые кон-  
денсацией поли-  
олов с фосфата-  
ми двухвалент-  
ных металлов  
(предлагаемый  
способ)